

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/014650 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B32B 27/32, B29C 49/24**(74) Anwalt: **LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER;**  
John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/008049**(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Juli 2003 (23.07.2003)(25) Einreichungssprache: **Deutsch**(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**(30) Angaben zur Priorität:  
102 35 557.6 3. August 2002 (03.08.2002) **DE**(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **TRESPAPHAN GMBH [DE/DE];** Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KOCHEM, Karl-Heinz [DE/DE];** Zu den Grenzsteinen 49, 66539 Neunkirchen (DE). **LAUER, Albert [DE/DE];** Susannasstrasse 6, 66450 Bexbach (DE). **ROTH, Mathias [DE/DE];** Königsbergstrasse 1, 66482 Zweibrücken (DE). **TEWS, Wilfrid [DE/DE];** Goethestrasse 8, 66894 Bechhofen (DE).

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **LABEL FILM FOR IN-MOULD METHODS**(54) Bezeichnung: **ETIKETTENFOLIE FÜR IN-MOULD-VERFAHREN**

(57) Abstract: The invention relates to a biaxially-oriented opaque polypropylene multi-layer film, made from a base layer, at least one first intermediate layer arranged thereon and a first surface layer arranged on the first intermediate layer. The first intermediate layer has essentially no vacuoles. The first surface layer comprises at least 80 wt.% of a propylene/ethylene copolymer with an ethylene content of 1.2 to <2.8 wt.% and a propylene content of 97.2- 98.8 wt.%, a melting point in the range 145 to 160 °C and a fusion enthalpy of 80 to 110 J/g. The base layer comprises vacuoles and has a density in the range 0.35 to 0.6 g/cm<sup>3</sup>. The invention further relates to the use of said film for the in-mould labelling of containers made from thermoplastic polymers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine biaxial orientierte opake Polypropylenmehrschichtfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer darauf angeordneten ersten Zwischenschicht und einer auf der ersten Zwischenschicht angeordneten ersten Deckschicht. Die erste Zwischenschicht hat im wesentlichen keine Vakuolen. Die erste Deckschicht enthält mindestens 80 Gew.-% eines Propylen-Ethylen-Copolymeren mit einem Ethylengehalt von 1,2 bis <2,8 Gew.-% und einen Propylengehalt von 97,2- 98,8 Gew.-% und einem Schmelzpunkt im Bereich von 145 bis 160 °C und einer Schmelzenthalpie von 80 bis 110 J/g. Die Basisschicht ist vakuolenhaltig und hat eine Dichte im Bereich von 0,35 bis 0,6 g/cm<sup>3</sup>. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser Folie von die in Mould Etikettierung von Behältern aus thermoplastischem Polymer.

WO 2004/014650 A1

## Etikettenfolie für In-Mould-Verfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polypropylenfolie mit niedriger Dichte und deren Verwendung als In-Mould-Etikett, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Folien.

Etikettenfolien umfassen ein umfangreiches und technisch komplexes Gebiet. Man unterscheidet verschiedene Etikettiertechniken, welche hinsichtlich der Prozeßbedingungen verschieden sind und die an die Etikettenmaterialien unterschiedliche technische Anforderungen stellen. Allen Etikettierprozeßen ist gemeinsam, daß als Endergebnis optisch ansprechend etikettierte Behältnisse resultieren müssen, bei denen eine gute Haftung des Etiketts auf dem Behältnis gewährleistet sein muß.

Bei den Etikettierverfahren werden sehr verschiedene Techniken zum Applizieren des Etiketts angewendet. Man unterscheidet zwischen Selbstklebeetiketten, Rundumetiketten, Schrumpfetiketten, In-Mould Etiketten, Patch Labelling etc. Die Verwendung einer Folie aus thermoplastischem Kunststoff als Etikett ist grundsätzlich in allen diesen verschiedenen Etikettierverfahren möglich.

Allen In-Mould Etikettierverfahren ist gemeinsam, daß das Etikett am eigentlichen Formgebungsverfahren des Behälters teilnimmt und währenddessen appliziert wird. Hierbei kommen verschiedene Formgebungsverfahren zum Einsatz, wie beispielsweise Spritzgußverfahren, Blasformverfahren und Tiefziehverfahren.

Beim Spritzgußverfahren wird ein Etikett in die Spritzgußform eingelegt und von einem schmelzezlüssigen Kunststoff hinterspritzt. Durch die hohen Temperaturen und Drücke verbindet sich das Etikett mit dem Spritzgußteil und wird zum integralen, nicht ablösbaren Bestandteil des Spritzlings. Nach diesem Verfahren werden beispielsweise Becher und Deckel für Eiscrème- oder Margarineverpackungen hergestellt.

Hierbei werden einzelne, meist vorher bedruckte, Etiketten einem Stapel entnommen oder von einer Rolle zugeschnitten und in die Spritzgußform eingelegt. Die Form ist dabei so gestaltet, daß der Schmelzestrom hinter das Etikett gespritzt wird und die bedruckte Vorderseite der Folie an der Wandung der Spritzgußform anliegt. Beim Spritzen verbindet sich die heiße Schmelze mit dem Etikett. Nach dem Spritzen öffnet sich das Werkzeug, der Spritzling mit Etikett wird ausgestoßen und kühlt ab. Im Ergebnis muß das Etikett faltenfrei und optisch einwandfrei auf dem Behälter haften.

Beim Spritzen liegt der Einspritzdruck in einem Bereich von 300 bis 600 bar. Die zum Einsatz kommenden Kunststoffe haben einen Schmelzflußindex von um die 40 g/10min. Die Einspritztemperaturen hängen von dem eingesetzten Kunststoff ab. In manchen Fällen wird die Form zusätzlich gekühlt, um ein Verkleben des etikettierten Spritzlings mit der Form zu vermeiden.

Beim Tiefziehen werden unorientierte dicke Kunststoffplatten, meist gegossenes PP (Polypropylen) oder PS (Polystyrol), in einer Dicke von ca. 200µm erwärmt und mittels Vakuum oder Stempelwerkzeugen in ein entsprechendes Formwerkzeug gezogen oder gedrückt. Auch hierbei wird das einzelne Etikett in die Form eingelegt und verbindet sich beim Formprozeß mit dem eigentlichen Behälter. Es kommen erheblich niedrigere Temperaturen zur Anwendung, so daß die Haftung des Etiketts an dem Behälter ein kritischer Faktor sein kann. Die gute Haftung muß auch bei diesen niedrigen Verarbeitungstemperaturen gewährleistet sein. Die Verarbeitungsgeschwindigkeiten dieses Verfahrens sind niedriger als beim Spritzguß.

Auch beim Blasformen von Behältern oder Hohlkörpern ist eine direkte In-Mould Etikettierung möglich. Bei diesem Verfahren wird ein Schmelzeschlauch durch eine Ringdüse vertikal nach unten extrudiert. Ein vertikal geteiltes Formwerkzeug fährt zusammen und umschließt den Schlauch, der dabei am unteren Ende zugequetscht

wird. Am oberen Ende wird ein Blasdorn eingeführt durch den die Öffnung des Formlings ausgebildet wird. Über den Blasdorn wird dem warmen Schmelzeschlauch Luft zugeführt, so daß er sich ausdehnt und sich an die Innenwände des Formwerkzeugs anlegt. Hierbei muß sich das Etikett mit dem zähflüssigen Kunststoff des Schmelzeschlauchs verbinden. Anschließend wird die Form geöffnet und der Überstand an der geformten Öffnung abgeschnitten. Der geformte und etikettierte Behälter wird ausgestoßen und kühlt ab.

Bei diesen Blasformverfahren beträgt der Druck beim Aufblasen des Schmelzeschlauchs ca. 4-15 bar und die Temperaturen sind wesentlich niedriger als beim Spritzgießen. Die Kunststoffmaterialien haben einen niedrigeren MFI als beim Spritzgießen, um einen formstabilen Schmelzeschlauch zu bilden und verhalten sich daher anders als die niederviskosen Materialien für das Spritzgießen.

Auch in diesen Blasformverfahren werden vermehrt biaxial orientierte Folien aus thermoplastischen Kunststoffen zur Etikettierung von Behältnissen beim Formen eingesetzt. Die Folien müssen hierzu ein ausgewähltes Eigenschaftsprofil aufweisen, um zu gewährleisten, daß sich die Etikettenfolie und der geblasene Formkörper glatt und blasenfrei aneinander schmiegen und sich miteinander verbinden.

Auch wenn heute Polypropylenfolien in den verschiedenen In-Mould Etikettierverfahren erfolgreich eingesetzt werden, treten noch immer Probleme auf, zu denen bisher keine befriedigende Lösung gefunden wurde. Beispielsweise kommt es manchmal zu einer Verklebung der Außenseite der Etikettenfolie mit der Form, in die das Etikett eingelegt wird und dadurch zu Störungen im Produktionsablauf. Diese Verklebung kann durch Haftung der Druckfarben an der Oberfläche der Spritzgußform im bedruckten Bereich des Etiketts oder bei nicht vollflächiger Bedruckung durch eine zu starke Haftung der unbedruckten Folienoberfläche an der Form auftreten. Die Folie klebt an der Form und wird beim Öffnen quasi zerrissen. Etikettenreste bleiben in der Form hängen und der geformte Behälter ist nicht richtig

etikettiert und muß aussortiert werden.

Derartige Fehler werden zum Teil durch Verschmutzungen der Formen verursacht, die nach längeren Produktionszyklen auftreten können. Beispielsweise lagern sich auf der Oberfläche der Form Bestandteile von Druckfarben ab, welche diese Verklebungen in unerwünschter Weise begünstigen. Teilweise hängt dieses Problem mit den genauen Bedingungen bei der Formgebung zusammen. So sind Temperaturen und Einspritzdruck beim In-Mould Spritzgießen besonders hoch, so daß im Bereich des Einspritzpunkts die gesamte Folie kurzzeitig stark erwärmt und gleichzeitig durch einen hohen Einspritzdruck in diesem Bereich an die Form gedrückt wird. Durch diese Bedingungen treten vermehrt Probleme gerade in diesem Bereich durch Verkleben mit der Form auf. Die Folie reißt im Bereich des Einspritzpunktes ein, delaminiert und hängt schließlich in Fetzen teilweise an der Innenseite der Form und teilweise auf der Oberfläche des Behälters.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß diese unerwünschte Delaminierung vermehrt bei sogenannten opaken Folien auftritt, deren mechanische Festigkeit durch Vakuolen im Folieninneren schwächer ist als bei vergleichbaren transparenten oder weiß eingefärbten Ausführungsformen. Des weiteren wurde gefunden, daß gerade opake Folien mit einer besonders niedrigen Dichte den mechanischen Belastungen beim In-Mould Etikettieren nicht stand halten und besonders häufig delaminieren. Dies erscheint verständlich, da die mechanische Festigkeit der Polymermatrix schwächer wird, wenn die Dichte durch immer mehr Vakuolen weiter erniedrigt wird. Andererseits werden gerade im Etikettenbereich Folien mit niedriger Dichte von den Anwendern gefordert, da die reduzierte Dichte eine höhere Flächenausbeute und damit niedrigere Kosten bietet.

Die EP 0 715 951 beschreibt eine mehrschichtige opake Folie mit verbesserter Spleißneigung. Die Folie hat einen mindestens dreischichtigen Aufbau aus einer Basisschicht und mindestens einer auf der Basisschicht aufgetragenen Zwischenschicht und einer darauf liegenden Deckschicht. Die Basisschicht enthält

zur Reduzierung der Dichte 2 bis 30 Gew.-% vakuoleninitierende Teilchen. Die Zwischenschicht enthält zusätzlich 1 bis 25 Gew.-% vakuoleninitierende Teilchen und mindestens 2 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ . Die Folie zeichnet sich durch unterschiedliche Strukturen der Zwischen- und Basisschicht aus, wodurch ein hoher Weißgrad in Verbindung mit geringer Spleißneigung und geringem Flächengewicht erzielt wird. Diesen Folien haftet jedoch der Nachteil an, daß die vakuolenhaltige Zwischenschicht den Glanz der Folie negativ beeinflusst.

Die EP 0 321 843 beschreibt eine Folie mit verbesserter inhärenter Delaminierungsstabilität, die aus einer Basisschicht und zwei transparenten Deckschichten aufgebaut ist. Die Basisschicht enthält eine Mischung aus Polypropylen, Füllstoffen zur Erzeugung der Vakuolen und 5 bis 30 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffharzes. Nach dieser Lehre verbessert der Zusatz von Harz die Delaminierungsstabilität der Folien. Diesen Folien haftet jedoch der Nachteil an, daß Harz eine problematische Komponente ist. Zum einen verteuert der Einsatz von Harz die Rohstoffkosten. Flüchtige Bestandteile der Harze können Ausdampfen und führen beim Herstellen der Folie oder bei der Verarbeitung zu Ablagerungen auf den Walzen. Letztlich erhöht das Harz die Blockneigung der Folie und führt zu Problemen beim Entstapeln während der Verarbeitung.

20

DE 39 33 695 beschreibt eine nicht siegelbare Folie aus einer Basisschicht aus Polypropylen und mindestens einer Deckschicht, die aus einem speziellen Ethylen-Propylen-Copolymeren aufgebaut ist. Dieses Copolymere zeichnet sich durch einen Ethylengehalt von 1,2 bis 2,8 Gew.-% und einen Verteilungsfaktor von  $>10$  und eine Schmelzeenthalpie von  $> 80 \text{ J/g}$  und einen Schmelzindex von 3 bis 12 g/10min (21,6N und  $230^\circ\text{C}$ ) aus. Es ist beschrieben, daß die Eigenschaften des Copolymeren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit und der optischen Eigenschaften in diesen engen Grenzen gehalten werden müssen.

30 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zu Grunde eine opake Folie mit niedriger Dichte zur Verfügung zu stellen, welche eine bessere mechanische

Stabilität beim In-Mould Etikettieren aufweisen soll. Die Folie soll im Hinblick auf eine gute Ausbeute eine erniedrigte Dichte, im allgemeinen von unter  $0,7 \text{ g/cm}^3$  haben, aber zuverlässig in den verschiedenen In-Mould-Etikettierverfahren einsetzbar sein, ohne daß es zur Delaminierung der Folie beim Öffnen der Form kommt. Im Rahmen  
5 der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß hierzu die Spleißneigung der Folie reduziert bzw. die Einreißfestigkeit erhöht werden muß. Die Aufgabe ist daher auch eine Folie mit niedriger Dichte und hoher Einreißfestigkeit zur Verfügung zu stellen. Selbstverständlich müssen ansonsten die gewünschten Gebrauchseigenschaften der Folie im Hinblick auf ihre Verwendung als Etikettenfolie erhalten bleiben. So soll  
10 die Folie beispielsweise noch immer eine gute Optik, einen hohen Weißgrad, eine gute Bedruckbarkeit und eine gute Antistatik im Hinblick auf die Entstapelbarkeit etc. aufweisen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch eine biaxial  
15 orientierte opake Polypropylenmehrschichtfolie aus einer Basisschicht, die Polypropylen und vakuoleninitierende Füllstoffe enthält, und mindestens einer darauf angeordneten ersten Zwischenschicht und einer auf der ersten Zwischenschicht angeordneten ersten Deckschicht, wobei die Folie eine Dichte von weniger als  $0,7 \text{ g/cm}^3$  aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Zwischenschicht im  
20 wesentlichen keine Vakuolen aufweist und die erste Deckschicht mindestens 80 Gew.-% eines statistischen Propylen-Ethylen-Copolymeren enthält, welches einen Ethylengehalt von 1,2 bis 2,8 Gew.-% und einen Propylengehalt von 97,2 bis 98,8 Gew.-% und einen Schmelzpunkt im Bereich von 145 bis  $160^\circ\text{C}$  und eine Schmelzeenthalpie im Bereich von 80 bis 110 J/g aufweist.

25 Es wurde gefunden, daß die Modifikation des Deckschichtpolymeren einen Einfluß auf die Einreißfestigkeit der Folie hat. Überraschenderweise weisen vergleichbare Folien mit einer Polypropylen-Copolymerdeckschicht, deren Ethylengehalt über 3 Gew.-% und deren Schmelzpunkt unter  $145^\circ\text{C}$  und deren Schmelzeenthalpie unter  
30 80 J/g liegt wesentliche geringere Einreißfestigkeiten auf. Üblicherweise werden die Etikettenfolien mit Deckschichten aus Propylencopolymeren mit einem erhöhten

Ethylengehalt versehen, um eine gute und langzeitstabile Bedruckbarkeit zu gewährleisten. Diese Copolymeren mit einem Ethylengehalt zwischen 3 und 6 Gew.-% haben sich als Standard für alle Anwendungen etabliert, bei denen Bedruckbarkeit und/oder Siegelbarkeit der Folie gefordert werden.

5

Der Zusammenhang zwischen dem speziellen Copolymeren der Deckschicht gemäß der vorliegenden Erfindung und der Einreißfestigkeit der Folie ist wissenschaftlich nicht vollständig verstanden. Es zeigt sich aber reproduzierbar, daß die genannten Parameter des Copolymeren in diesen engen Grenzen gehalten werden müssen, um eine verbesserte Einreißfestigkeit zu erzielen. Liegt der Ethylengehalt unter 1,2 Gew.-% kommt es zu einer Beeinträchtigung der Bedruckbarkeit, da dann die Wirkung der Oberflächenbehandlung, die Voraussetzung für eine gute Bedruckbarkeit ist, nicht mehr langzeitstabil ist. Die Oberflächenspannung fällt bei einem Ethylengehalt von unter 1,2 Gew.-% innerhalb 12 Woche um mehr als 6 mN/m ab, bei typischen Anfangswerten von ca 40 mN/m. Die Folien werden dann häufig wegen schlechter Druckfarbenhaftung reklamiert. Liegt der Ethylengehalt über 3 Gew.-% und der Schmelzpunkt unter 145°C zeigen die Folien eine gute Coronahaltbarkeit, die ausgehend von 40mN/m nach 12 Wochen immer noch bei ca. 37mN/m liegt, aber die Einreißfestigkeit ist erheblich schlechter als bei den erfindungsgemäßen Folien. Erfindungsgemäße Folie weisen Werte für die Einreißfestigkeit im Bereich von 3,0 bis 4,5 N/15mm auf. Die Erhöhung des Ethylengehaltes auf beispielsweise 4 Gew.-% und die Erniedrigung des Schmelzpunktes auf ca. 136°C verschlechtert die Einreißfestigkeit auf ca. 1,0 bis 2,5 N/15mm.

25

Die erfindungsgemäß eingesetzten Propylencopolymeren mit niedrigem Ethylengehalt und hohem Schmelzpunkt sind an sich bekannt. So beschreiben verschiedene Lehren den vorteilhaften Einsatz dieser Rohstoffe. Z.B. ist in EP 0 361 280 angegeben, daß dieses Material vorteilhaft als Deckschicht bei metallisierbaren Folien ist. DE 39 33 695 beschreibt verbesserte Hafteigenschaften dieser Deckschichten. Es war jedoch weder bekannt noch vorhersehbar, daß diese

30

Copolymere als Deckschicht bei einer opaken Folie mit niedriger Dichte eine günstige Auswirkungen auf die zu niedrige Einreißfestigkeit hat.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind Propylen-Ethylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1,2 bis 2,8 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 2,3 Gew.-% besonders bevorzugt. Der Schmelzpunkt liegt vorzugsweise in einem Bereich von 150 bis 155°C und die Schmelzeenthalpie vorzugsweise in einem Bereich von 90 bis 100J/g. Der Schmelzflußindex beträgt im allgemeinen 3 bis 15g/10min, vorzugsweise 3 bis 9g/10min (230°C, 21,6N DIN 53 735).

Im allgemeinen enthält die erste Deckschicht mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis <100 Gew.-% des beschriebenen Copolymeren. Neben diesem Hauptbestandteil kann die Deckschicht übliche Additive wie Antiblockmittel, Gleitmittel, Antistatika, Stabilisatoren und/oder Neutralisationsmittel in jeweils wirksamen Mengen enthalten. Gegebenenfalls können geringe Mengen eines zweiten verschiedenen Propylenpolymeren enthalten sein, dessen Anteil aber vorzugsweise unter 20 Gew.-% liegt. Derartige Ausführungsformen sind nicht bevorzugt, aber denkbar falls beispielsweise Additive über Konzentrate eingearbeitet werden, die auf einem anderen Polymeren, wie z.B. Propylenhomopolymer oder andere Propylenmischpolymerisaten, beruhen.

Die Dicke dieser ersten Deckschicht liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,5 bis 5 µm, vorzugsweise 0,5 bis 3µm. Zur Verbesserung der Hafteigenschaften, insbesondere der Bedruckbarkeit wird die erste Deckschicht im allgemeinen in an sich bekannter Weise mittels Corona, Flamme oder Plasma einem Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenspannung unterworfen. Typischerweise liegt dann die Oberflächenspannung der so behandelten ersten Deckschicht in einem Bereich von 35 bis 45 mN/m.

Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich weiterhin durch eine erniedrigte Dichte aus, welche durch Vakuolen in der Basisschicht verursacht wird, die der Folie

gleichzeitig ein opakes Aussehen verleihen. "Opake Folie" bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung eine undurchsichtige Folie, deren Lichtdurchlässigkeit (ASTM-D 1003-77) höchstens 70 %, vorzugsweise höchstens 50 %, beträgt.

- 5 Die Basisschicht der Mehrschichtfolie enthält Polyolefin, vorzugsweise ein Propylenpolymer und vakuoleninitierende Füllstoffe sowie gegebenenfalls übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen. Im allgemeinen enthält die Basisschicht mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 98 Gew.-%, des Polyolefins, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht. In einer  
10 weiteren Ausführungsform kann die Basisschicht zusätzlich Pigmente, insbesondere  $\text{TiO}_2$  enthalten.

- Als Polyolefine der Basisschicht sind Propylenpolymere bevorzugt. Diese Propylenpolymeren enthalten 90 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 100 Gew.-%,  
15 insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propyleneinheiten und besitzen einen Schmelzpunkt von 120°C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170°C, und im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1 bis 10 g/10 min, vorzugsweise 2 bis 8 g/10 min, bei 230°C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53735). Isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem ataktischen Anteil von 15 Gew.-% und weniger,  
20 Copolymere von Ethylen und Propylen mit einem Ethylengehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Copolymere von Propylen mit  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$ -Olefinen mit einem Olefingehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Terpolymere von Propylen, Ethylen und Butylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger und mit einem Butylengehalt von 15 Gew.-% oder weniger stellen bevorzugte Propylenpolymere für die Basisschicht dar,  
25 wobei isotaktisches Propylenhomopolymer besonders bevorzugt ist. Die angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf das jeweilige Polymere.

- Des weiteren ist eine Mischung aus den genannten Propylenhomo- und/oder -copolymeren und/oder -terpolymeren und anderen Polyolefinen, insbesondere aus  
30 Monomeren mit 2 bis 6 C-Atomen, geeignet, wobei die Mischung mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, Propylenpolymerisat enthält.

Geeignete andere Polyolefine in der Polymermischung sind Polyethylene, insbesondere HDPE, MDPE, LDPE, VLDPE und LLDPE, wobei der Anteil dieser Polyolefine jeweils 15 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, nicht übersteigt.

- 5 Die opake Basisschicht der Folie enthält vakuoleninitierende Füllstoffe in einer Menge von maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der opaken Basisschicht.

10 Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind vakuoleninizzierende Füllstoffe feste Teilchen, die mit der Polymermatrix unverträglich sind und beim Verstrecken der Folien zur Bildung von vakuolenartigen Hohlräumen führen, wobei Größe, Art und Anzahl der Vakuolen von der Menge und der Größe der festen Teilchen und den Streckbedingungen wie Streckverhältnis und Strecktemperatur abhängig sind. Die Vakuolen reduzieren die Dichte und geben den Folien ein charakteristisches

15 perlmuttartiges, opakes Aussehen, welches durch Lichtstreuung an den Grenzflächen "Vakuole/Polymermatrix" entsteht. Die Lichtstreuung an den festen Teilchen selbst trägt zur Opazität der Folie im allgemeinen vergleichsweise wenig bei. In der Regel haben die vakuoleninizzierenden Füllstoffe eine Mindestgröße von 1  $\mu\text{m}$ , um zu einer effektiven, d.h. opak machenden Menge an Vakuolen zu führen. Im

20 allgemeinen beträgt der mittlere Teilchendurchmesser der Teilchen 1 bis 6  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1,5 bis 5  $\mu\text{m}$ . Der chemische Charakter der Teilchen spielt eine untergeordnete Rolle.

25 Übliche vakuoleninizzierende Füllstoffe sind anorganische und/oder organische, mit Polypropylen unverträgliche Materialien wie Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum) und Siliciumdioxid, worunter Calciumcarbonat und Siliciumdioxid bevorzugt eingesetzt werden. Als organische Füllstoffe kommen die üblicherweise verwendeten, mit dem Polymeren der

30 Basisschicht unverträglichen Polymeren in Frage, insbesondere Copolymere von cyclischen Olefinen (COC) wie in EP-A-O 623 463 beschrieben, Polyester,

Polystyrole, Polyamide, halogenierte organische Polymere, wobei Polyester wie beispielsweise Polybutylenterephthalate und Cycloolefincopolymere bevorzugt sind. Unverträgliche Materialien bzw. unverträgliche Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß das Material bzw. das Polymere in der Folie als separates  
5 Teilchen bzw. als separate Phase vorliegt.

In einer weiteren Ausführungsform kann die Basisschicht zusätzlich Pigmente enthalten, beispielsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%. Die Angaben beziehen sich auf das  
10 Gewicht der Basisschicht.

Pigmente sind im Sinne der vorliegenden Erfindung unverträgliche Teilchen, die im wesentlichen nicht zur Vakuolenbildung beim Verstrecken der Folie führen. Die färbende Wirkung der Pigmente wird durch die Teilchen selbst verursacht. Der  
15 Begriff „Pigmente“ ist im allgemeinen an einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,01 bis maximal 1 µm gebunden und umfaßt sowohl sogenannte "Weißpigmente", welche die Folien weiß einfärben, als auch "Buntpigmente", welche der Folie eine bunte oder schwarze Farbe verleihen. Im allgemeinen liegt der mittlere Teilchendurchmesser der Pigmente im Bereich von 0,01 bis 1 µm, vorzugsweise  
20 0,01 bis 0,7 µm, insbesondere 0,01 bis 0,4 µm.

Übliche Pigmente sind Materialien wie z.B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolin-Ton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid,  
25 worunter Weißpigmente wie Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt eingesetzt werden. Titandioxid ist besonders bevorzugt. Verschiedene Modifikationen und Beschichtungen von TiO<sub>2</sub> sind an sich im Stand der Technik bekannt.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist nur die Basisschicht der Folie Vakuolen auf und die Basisschicht enthält keine Pigmente, wie z.B. TiO<sub>2</sub>. Für

diese Ausführungsformen korreliert die Dichte der Basisschicht eindeutig mit dem sogenannten "Schäumungsgrad" (degree of voiding) oder Hohlraumvolumen der Basisschicht, d.h. je niedriger die Dichte der Basisschicht ist, desto mehr oder größer sind die Vakuolen und desto instabiler wird die Basisschicht gegenüber einer Delaminierung. Die Gesamtdichte der Folie hängt natürlich zusätzlich noch von der Zusammensetzung der übrigen Schichten ab, so daß die Dichte der Folie insgesamt in relativ weiten Grenzen variieren kann und dennoch eine stark geschäumte Basisschicht mit niedriger Dichte vorliegt. Für diese Ausführungsformen liegt die Dichte der Basisschicht in einem Bereich von 0,35 bis 0,6 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,4 bis 0,5 g/cm<sup>3</sup>.

Für Ausführungsformen die zusätzlich zu den vakuoleninitierenden Teilchen Pigmente, wie z. B. TiO<sub>2</sub> in der Basisschicht enthalten, wird die Dichte der Folie vergleichsweise höher liegen. In diesem Fall ist die Dichte alleine kein eindeutiges Maß für den Schäumungsgrad, da trotz stark geschäumter Basisschicht die Dichte durch den Einfluß des höheren spezifischen Gewichtes des TiO<sub>2</sub> (Dichte 4,2 g/cm<sup>3</sup>) in einem üblichem Rahmen liegen kann. Im allgemeinen liegt die Dichte der Basisschicht für diese weiß-opaken Ausführungsformen in einem Bereich von 0,4 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,45 bis 0,8 g/cm<sup>3</sup>. Für diese speziellen Ausführungsformen liegt die Dichte der Folie insgesamt je nach TiO<sub>2</sub> Gehalt in der Basisschicht möglicherweise höher als 0,65 g/cm<sup>3</sup>. In beiden Fällen (opake und weiß-opake Basisschicht) ermöglicht die erfindungsgemäße Lehre die Delaminierungsneigung der Folie die durch eine instabile Basisschicht verursacht wird, zu verbessern, in dem man durch die ausgewählte vorstehend beschriebene Deckschicht die Einreißfestigkeit erhöht.

Erfindungsgemäß kann die Dichte der Folie für die beschriebenen weiß opaken Ausführungsformen in einem wesentlichen größeren Bereich variieren und liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,45 bis 0,95g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,6 bis 0,9g/cm<sup>3</sup>.

Für die bevorzugten Ausführungsformen ohne TiO<sub>2</sub> in der Basisschicht ist die Dichte

der Folie besonders niedrig und liegt im Bereich von 0,4 bis 0,7 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,45 bis 0,65 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere 0,5 bis 0,55g/cm<sup>3</sup>. Diese niedrigen Dichten bieten dem Endverbraucher eine höhere Flächenausbeute und niedrigere Kosten.

- 5 Erfindungsgemäß ist zwischen der ersten Deckschicht und der Basisschicht eine erste Zwischenschicht angebracht, d.h. eine Oberfläche dieser Zwischenschicht ist mit der Basisschicht verbunden und die zweite gegenüberliegende Oberfläche ist mit der Deckschicht verbunden.
- 10 Diese Zwischenschicht der Mehrschichtfolie enthält im allgemeinen ein Polyolefin, vorzugsweise ein Propylenpolymer und im wesentlichen keine vakuoleninitierenden Füllstoffe, aber gegebenenfalls weitere Additive in jeweils wirksamen Mengen sowie gegebenenfalls Pigmente wie TiO<sub>2</sub>. Im allgemeinen enthält die erste Zwischenschicht mindestens 85 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis <100 Gew.-%, insbesondere 95 bis <100 Gew.-%, des Polyolefins, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht. Aufgrund dieser Struktur beträgt die Dichte der ersten Zwischenschicht mindestens 0,9 g/cm<sup>3</sup> und liegt für TiO<sub>2</sub>-modifizierte Ausführungen im Bereich von 0,95 bis 1,2 g/cm<sup>3</sup>.
- 20 Als Polyolefine für die erste Zwischenschicht sind Propylenpolymere bevorzugt. Diese Propylenpolymeren enthalten 90 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propyleneinheiten und besitzen einen Schmelzpunkt von 120°C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170°C, und im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 0,5 bis 8 g/10 min, vorzugsweise 2 bis 5 g/10 min, bei 230°C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53735). Isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem ataktischen Anteil von 15 Gew.-% und weniger, Copolymere von Ethylen und Propylen mit einem Ethylengehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Copolymere von Propylen mit C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Olefinen mit einem Olefingehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Terpolymere von Propylen, Ethylen und Butylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger und mit einem Butylengehalt von 15 Gew.-% oder weniger stellen bevorzugte Propylenpolymere für die Kernschicht dar,
- 25
- 30

wobei isotaktisches Propylenhomopolymer besonders bevorzugt ist. Die angegebenen Gewichtsprozentage beziehen sich auf das jeweilige Polymere.

Des weiteren ist eine Mischung aus den genannten Propylenhomo- und/oder  
5 -copolymeren und/oder -terpolymeren und anderen Polyolefinen, insbesondere aus Monomeren mit 2 bis 6 C-Atomen, geeignet, wobei die Mischung mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, Propylenpolymerisat enthält. Geeignete andere Polyolefine in der Polymermischung sind Polyethylene, insbesondere HDPE, MDPE, LDPE, VLDPE und LLDPE, wobei der Anteil dieser  
10 Polyolefine jeweils 15 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, nicht übersteigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erste Zwischenschicht Pigmente in einer Menge von maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der ersten Zwischenschicht.

15

Geeignete Pigmente sind im Einzelnen bereits im Zusammenhang mit der Basisschicht beschrieben. Diese können auch in der ersten Zwischenschicht eingesetzt werden. Auch für diese Zwischenschicht ist  $\text{TiO}_2$  als Pigment bevorzugt. Die Dicke der ersten Zwischenschicht beträgt im allgemeinen 1 bis 15  $\mu\text{m}$ ,  
20 vorzugsweise 1 bis 10  $\mu\text{m}$ .

Die Gesamtdicke der Folie liegt im allgemeinen in einem Bereich von 20 bis 120  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 30 bis 100  $\mu\text{m}$ , insbesondere 50 bis 90  $\mu\text{m}$ .

25 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Folie, die aus mindestens drei Schichten aufgebaut ist, noch weitere Schichten auf. Besonders vorteilhaft sind vier- und fünfschichtige Ausführungsformen, die auf der gegenüberliegenden Seite der Basisschicht eine zweite Deckschicht (vierschichtige Folien) oder zusätzlich eine zweite Zwischenschicht und eine darauf aufgebraute zweite Deckschicht aufweisen  
30 (fünfschichtige Folien).

Die zweite Deckschicht enthält im allgemeinen mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis <100 Gew.-% polyolefinische Polymere oder Mischungen daraus. Geeignete Polyolefine sind beispielsweise Polyethylene, Propylenhomopolymere (wie für die Basisschicht beschrieben), Propylencopolymere und/oder Propylenterpolymere.

Geeignete Propylenco- oder Terpolymere sind im allgemeinen aus mindestens 50 Gew.-% Propylen und Ethylen und/oder Butyleneinheiten als Comonomer aufgebaut. Bevorzugte Mischpolymerisate sind statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 8 Gew.-%, oder statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 4 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren. Diese Co- und Terpolymeren haben im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 3 bis 15 g/10min, vorzugsweise 3 bis 9 g/10min (230°C, 21,6N DIN 53735) und einen Schmelzpunkt von 70 bis 145°C, vorzugsweise 90 bis 140°C (DSC).

Geeignete Polyethylene sind beispielsweise HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE worunter HDPE und MDPE Typen besonders bevorzugt sind. Das HDPE hat im allgemeinen einen MFI (50 N/190 °C) von größer 0,1 bis 50 g/10 min, vorzugsweise 0,6 bis 20 g/10min, gemessen nach DIN 53 735 und eine Viskositätszahl, gemessen nach DIN 53 728, Teil 4, oder ISO 1191, im Bereich von 100 bis 450 cm<sup>3</sup>/g, vorzugsweise 120 bis 280 cm<sup>3</sup>/g. Die Kristallinität beträgt 35 bis 80 %, vorzugsweise 50 bis 80 %. Die Dichte, gemessen bei 23 °C nach DIN 53 479, Verfahren A, oder ISO 1183, liegt im Bereich von >0,94 bis 0,96 g/cm<sup>3</sup>. Der Schmelzpunkt, gemessen mit DSC (Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min), liegt zwischen 120 und 140 °C. Geeignetes MDPE hat im allgemeinen einen MFI (50 N/190 °C) von größer 0,1 bis 50 g/10 min, vorzugsweise 0,6 bis 20 g/10min, gemessen nach DIN 53 735. Die

Dichte, gemessen bei 23 °C nach DIN 53 479, Verfahren A, oder ISO 1183, liegt im Bereich von  $>0,925$  bis  $0,94 \text{ g/cm}^3$ . Der Schmelzpunkt, gemessen mit DSC (Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit  $20 \text{ °C/min}$ ), liegt zwischen  $115$  und  $130 \text{ °C}$ .

- 5 Im Hinblick auf die Verwendung der Folie als In-Mould Etikettenfolie ist für die zweite Deckschicht eine Mischung aus den beschriebenen Propylen-Co- und/oder Terpolymeren und den genannten Polyethylenen besonders bevorzugt. Diese Deckschichtmischungen sind vorteilhaft zur Erzeugung einer Oberflächenrauheit, die beim Spritzguß- oder Blasformprozeß eine blasenfrei Applikation und die Haftung des
- 10 Etiketts günstig beeinflusst. Hierfür sind HDPE und/oder MDPE haltige Deckschichtmischungen mit einem HDPE oder MDPE Anteil von 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-% besonders vorteilhaft.

- Die zweite Zwischenschicht kann hinsichtlich der Polymere und der Additive
- 15 grundsätzlich wie die beschriebene Basisschicht eine vakuolenhaltige Polypropylenschicht mit Füllstoffen sein. Die zweite Zwischenschicht kann auch wie die beschriebene erste vakuolenfreie Zwischenschicht oder wie die beschriebene zweite Deckschicht aufgebaut sein, wobei auch Ausführungsformen mit HDPE oder MDPE haltigen Mischungen zur Unterstützung der Rauheit denkbar sind. Im
- 20 allgemeinen wird der zweiten Zwischenschicht kein  $\text{TiO}_2$  zugesetzt. Da diese Seite bei der erfindungsgemäßen Verwendung als Etikettenfolie dem Behältnis zugewandt ist bringt der Zusatz von  $\text{TiO}_2$  in dieser Schicht keine Vorteile. Die Dicke dieser zweiten Zwischenschicht beträgt 1 bis  $15 \mu\text{m}$ , vorzugsweise 2 bis  $10 \mu\text{m}$ .

- 25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Folie auf der Oberfläche der ersten Deckschicht metallisiert werden. Hierbei können die üblichen Verfahren, wie thermische Verdampfung, Sputtern, Elektronenstrahlbedampfung und ähnliche eingesetzt werden. Vorzugsweise wird nach einem der genannten Verfahren eine Aluminiumschicht, beispielsweise in einer Dicke von 10 bis  $200 \text{ nm}$ , aufgebracht.
- 30 Diese Ausführungsformen zeichnen sich durch einen besonderen metallischen Glanz

aus, der für hochwertige Etikettenanwendungen besonders wünschenswert sein kann.

Um bestimmte Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyolefinfolie noch weiter zu verbessern, können sowohl die Basisschicht, die Zwischenschicht/en als auch die Deckschicht/en weitere Zusätze in einer jeweils wirksamen Menge enthalten, vorzugsweise Antistatika und/oder Antiblockmittel und/oder Gleitmittel und/oder Stabilisatoren und/oder Neutralisationsmittel, die mit den Propylenpolymeren der Basisschicht und der Deckschicht/en verträglich sind, mit Ausnahme der Antiblockmittel, die im allgemeinen unverträglich sind und bevorzugt in der oder den Deckschichten eingesetzt werden. Alle Mengenangaben in der folgenden Ausführung in Gewichtsprozent (Gew.-%) beziehen sich jeweils auf die Schicht oder Schichten, der oder denen das Additiv zugesetzt sein kann.

Bevorzugte Antistatika sind Alkali-alkansulfonate, polyethermodifizierte, d. h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Polydiorganosiloxane (Polydialkylsiloxane, Polyalkylphenylsiloxane und dergleichen) und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Die wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von 0,05 bis 0,3 Gew.-%. Des weiteren wird Glycerinmonostearat in einer Menge von 0,03 % bis 0,2 % bevorzugt als Antistatikum eingesetzt.

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate und dergleichen, bevorzugt werden Benzoguanamin-formaldehyd-Polymere, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die wirksame Menge an Antiblockmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

% Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6 µm, insbesondere 2 und 5 µm, wobei Teilchen mit einer kugelförmigen Gestalt, wie in der EP-A-0 236 945 und der DE-A-38 01 535 beschrieben, besonders geeignet sind. Bevorzugt werden die Antiblockmittel den Deckschichten zugesetzt.

5

Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse und Metallseifen sowie Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,15 bis 0,25 Gew.-% in der Basisschicht und/oder den Deckschichten. Ein insbesondere geeignetes aliphatisches Säureamid ist Erucasäureamid. Der Zusatz von Polydimethylsiloxanen ist im Bereich von 0,3 bis 2,0 Gew.-% bevorzugt, insbesondere Polydimethylsiloxane mit einer Viskosität von 10 000 bis 1 000 000 mm<sup>2</sup>/s. Besonders günstig ist der Zusatz der Polydimethylsiloxane in eine oder beide Deckschichten.

15

Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythryl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

25

Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat und/oder synthetisches Dihydrotalcit (SHYT) einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 µm, einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m<sup>2</sup>/g. Im allgemeinen werden Neutralisationsmittel in einer Menge von 50 bis 1000 ppm, bezogen auf die Schicht eingesetzt.

30

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren, wobei insbesondere das Stenterverfahren bevorzugt ist.

5

Im Rahmen dieses Verfahrens werden die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen, die Folie anschließend gestreckt (orientiert), die gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur

10

Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht plasma- corona- oder flammbehandelt.

15

Im Einzelnen wird hierbei wie beim Extrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die vakuoleninitierenden Füllstoffe und andere gegebenenfalls zugesetzte Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Alternativ können diese Zusatzstoffe auch über ein Masterbatch eingearbeitet werden.

20

Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 5 bis 100 °C, vorzugsweise 10 bis 50°C, abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

25

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnellaufender Walzen durchführen und das Querstrecken vorzugsweise bei einer Temperatur von 120 bis 170°C mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse

30

liegen im Bereich von 4 bis 8 vorzugsweise 4,5 bis 6. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9.

An die Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.

Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden plasma-, corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 35 bis 50 mN/m, vorzugsweise 37 bis 45 mN/m, insbesondere 39 bis 40 mN/m.

Für die alternative Coronabehandlung wird die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 10 000 V und 10 000 Hz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen. Die Behandlungsintensitäten liegen im üblichen Rahmen, wobei 37 bis 45 mN/m bevorzugt sind.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

#### 25 Schmelzflußindex

Der Schmelzflußindex wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C gemessen.

#### Lichtdurchlässigkeit

30 Die Lichtdurchlässigkeit wird in Anlehnung an ASTM-D 1003-77 gemessen.

### Trübung

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen.

### Glanz

- 5 Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° (oder 60° bei matten Oberflächen) eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den
- 10 photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

### Opazität und Weißgrad

- 15 Die Bestimmung der Opazität und des Weißgrads erfolgt mit Hilfe des elektronischen Remissionsphotometer. Die Opazität wird nach DIN 53 146 bestimmt. Der Weißgrad wird als  $WG = RY + 3 RZ - 3 RX$  definiert, wobei WG der Weißgrad ist, RY, RZ, RX sind entsprechende Reflexionsfaktoren bei Einsatz der Y-, Z-, und X-Farbmeßfilter. Als Weißstandard wird ein Preßling aus Bariumsulfat (DIN 5033 Teil 9) verwendet. Eine
- 20 ausführliche Beschreibung ist z.B. in Hansl Loos "Farbmessungen", Verlag Beruf und Schule, Itzehoe (1989) beschrieben

### Bestimmung des Ethylengehalts

- Der Ethylengehalt der Copolymeren wird mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie bestimmt. Die
- 25 Messungen wurden mit einem Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker Avance 360 durchgeführt. Das zu charakterisierende Copolymer wird in Tetrachlorethan gelöst, so daß eine 10% Mischung entsteht. Als Bezugsstandard wurde Octamethyltetrasiloxan (OTMS) zugegeben. Das Kernresonanzspektrum wurde bei 120°C gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte wie in J.C. Randall Polymer
- 30 Sequence Distribution (Academic Press, New York, 1977) beschrieben.

### Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie

Die Bestimmung des Schmelzpunkt und der Schmelzenthalpie erfolgt mittels DSC- (Differential-Scanning-Calometrie) Messung (DIN 51 007 und DIN 53 765). Einige Milligramm (3 bis 5 mg) des zu charakterisierenden Rohstoffs werden in einem Differentialkalorimeter mit einer Heizgeschwindigkeit von 20°C pro Minute aufgeheizt. Es wird die Wärmeflußrate gegen die Temperatur aufgetragen und der Schmelzpunkt als Maximum der Schmelzkurve und die Schmelzenthalpie als Fläche des jeweiligen Schmelzepeaks ermittelt.

### 10 Dichte

Die Dichte wird nach DIN 53 479, Verfahren A, bestimmt.

### Einreißfestigkeit

Zur Bestimmung der Einreißfestigkeit wird die Folie mit ihrer erfindungsgemäßen Deckschicht gegen eine transparente siegelfähige Verpackungsfolie (Typ Trespaphan GND 30) gesiegelt. Hierbei werden zwei 15mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei einer Temperatur von 130°C und einer Siegelzeit von 0,5 sec und einem Siegeldruck von 10 N/cm<sup>2</sup> in einem Siegelgerät HSG/ETK der Firma Brugger gesiegelt. Anschließend werden die beiden Streifen nach der T-Peel Methode auseinander gezogen. Hierbei wird in üblicher Weise das Kraft-Weg Diagramm beim Peelen gemessen. Als Einreißfestigkeit wird die maximale Kraft vor dem Einreißen der gesiegelten Probe angegeben.

### Oberflächenspannung

25 Die Oberflächenspannung wurde mittels Tintenmethode nach DIN 53 364 bestimmt.

Die Erfindung wird nunmehr durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

### Beispiel 1

30 Nach dem Coextrusionsverfahren wurde aus einer Breitschlitzdüse bei einer Extrusionstemperatur von 240 bis 250°C °C eine fünfschichtige Vorfolie extrudiert.

Diese Vorfolie wurde zunächst auf einer Kühlwalze abgezogen und abgekühlt. Anschließend wurde die Vorfolie in Längs- und Querrichtung orientiert und abschließend fixiert. Die Oberfläche der ersten Deckschicht wurde mittels Corona zur Erhöhung der Oberflächenspannung vorbehandelt. Die fünfschichtige Folie hatte  
5 einen Schichtaufbau erste Deckschicht/erste Zwischenschicht/Basisschicht/zweite Zwischenschicht/zweite Deckschicht. Die einzelnen Schichten der Folie hatten die folgende Zusammensetzung:

Erste Deckschicht (1,0  $\mu\text{m}$ ):

- 10 100 Gew.-% Ethylen-Propylencopolymerisat mit einem Ethylen-Anteil von 1,7 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) und einem Schmelzpunkt von 155 °C; und einem Schmelzflußindex von 8,5 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und einer Schmelzeenthalpie von 96,9 J/g

15 Erste Zwischenschicht (4 $\mu\text{m}$ ):

- 100 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735)

20 Basisschicht

- 86,6Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und

- 25 10 Gew.-% Calciumcarbonat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 3,5  $\mu\text{m}$

- 3 Gew.-% Titandioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 0,3  $\mu\text{m}$

- 0,2 Gew.-% tertiäres aliphatische Amin als Antistatikum (Armostat 300)

- 30 0,2 Gew.-% Erucasäureamid als Gleitmittel (ESA)

**Zweite Zwischenschicht (4µm)**

100 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735)

**Zweite Deckschicht (3µm):**

65 Gew.-% Ethylen-Propylencopolymerisat mit einem Ethylen-Anteil von 4 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) und einem Schmelzpunkt von 136°C; und einem Schmelzflußindex von 7,3 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und einer Schmelzeenthalpie von 64,7 J/g

34,8 Gew.-% Polyethylen mit einer Dichte von 0,93 g/cm<sup>3</sup> und einem Schmelzflußindex (190°C und 50 N) 0,8 g/10min

0,2 Gew.-% Antiblockmittel mit einem mittleren Teilchendurchmesser ca. 4µm (Sylobloc 45)

Alle Schichten der Folie enthielten zusätzlich Stabilisator und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen.

Im einzelnen wurde die folgenden Bedingungen und Temperaturen bei der Herstellung der Folie gewählt wurden:

Extrusion: Extrusionstemperatur ca. 245 °C

Abkühlwalze: Temperatur 25°C,

Längsstreckung: T = 105 °C

Längsstreckung um den Faktor 5

Querstreckung: T = 149 °C

Querstreckung um den Faktor 9

Fixierung T = 143°C

Die Folie wurde auf der Oberfläche der ersten Deckschicht mittels Corona oberflächenbehandelt und wies eine Oberflächenspannung von 38mN/m auf. Die

Folie hatte eine Dicke von 60 µm.

#### Beispiel 2

Es wurde eine Folie nach Beispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt  
5 die erste Deckschicht zusätzlich 0,1 Gew.-% Antiblockmittel (Sylobloc 45). Der  
Gehalt an Propylencopolymer in der Deckschicht wurde entsprechend reduziert.

#### Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu  
10 Beispiel 2 wurde die Zusammensetzung der ersten Deckschicht geändert. Die erste  
Deckschicht enthielt jetzt 99,9 Gew.-% eines statistischen Propylen-Ethylen-  
Copolymeren mit einem Ethylen-Anteil von 4 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer),  
einem Schmelzpunkt von 136°C; einem Schmelzflußindex von: 7,3 g/10 min bei 230  
°C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und einer Schmelzenthalpie von 64,7 J/g.

15

#### Vergleichsbeispiel 2

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu  
Beispiel 1 wurde die Zusammensetzung der ersten Deckschicht geändert. Die erste  
Deckschicht enthielt jetzt Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem  
20 n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem  
Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230  
°C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735).

Die Eigenschaften der Folien nach den Beispielen und den Vergleichsbeispielen sind  
25 in der Tabelle 1 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen Folien  
nach den Beispielen 1 und 2 hervorragende Einreißfestigkeiten und gleichzeitig alle  
wesentlichen Eigenschaften für die Verwendung der Folie als In-Mould-Etikett  
aufweisen, insbesondere eine hohe und langzeitstabile Oberflächenspannung.

Tabelle 1

Beispiel		Bsp. 1	Bsp.2	VB 1	VB 2
Dicke $\mu\text{m}$		58	62	59	60
Dichte $\text{g/cm}^3$		0,53	0,52	0,52	0,53
Glanz bei 20°		28,0	23,7	22,2	29,5
Opazität %		86,3	87,2	87,3	86,7
Weißgrad %		79,8	82,0	81,5	80,5
Oberflächen- spannung $\text{nN/m}$	Sofortwert	39	39	39	39
	Nach 3 Monaten	38	38	38	35
Einreißfestigkeit $\text{N/15mm}$		3,5	3,2	2,3	3,5

## Patentansprüche

1. Biaxial orientierte opake Polypropylenmehrschichtfolie aus einer Basisschicht  
5 und mindestens einer darauf angeordneten ersten Zwischenschicht und einer auf  
der ersten Zwischenschicht angeordneten ersten Deckschicht, dadurch  
gekennzeichnet, daß die erste Zwischenschicht im wesentlichen keine Vakuolen  
aufweist und die erste Deckschicht mindestens 80 Gew.-% eines Propylen-Ethylen-  
Copolymeren enthält, welches einen Ethylengehalt von 1,2 bis < 2,8 Gew.-% und  
10 einen Propylengehalt von 97,2 – 98,8 Gew.-% und einen Schmelzpunkt im Bereich  
von 145 bis 160°C und eine Schmelzenthalpie von 80 bis 110 J/g aufweist und die  
Basisschicht vakuolenhaltig ist und eine Dichte im Bereich von 0,35 bis 0,6 g/cm<sup>3</sup>  
aufweist und keine Zusatzstoffe enthält, deren Dichte über der Dichte des  
Polypropylens liegt und die Dichte der gesamten Folie im Bereich von 0,4 bis 0,7  
15 g/cm<sup>3</sup> liegt.
2. Biaxial orientierte opake Polypropylenmehrschichtfolie aus einer Basisschicht  
und mindestens einer darauf angeordneten ersten Zwischenschicht und einer auf  
der ersten Zwischenschicht angeordneten ersten Deckschicht, dadurch  
20 gekennzeichnet, daß die erste Zwischenschicht im wesentlichen keine Vakuolen  
aufweist und die erste Deckschicht mindestens 80 Gew.-% eines Propylen-Ethylen-  
Copolymeren enthält, welches einen Ethylengehalt von 1,2 bis < 2,8 Gew.-% und  
einen Propylengehalt von 97,2 – 98,8 Gew.-% und einen Schmelzpunkt im Bereich  
von 145 bis 160°C und eine Schmelzenthalpie von 80 bis 110 J/g aufweist und die  
25 Basisschicht vakuolenhaltig ist und eine Dichte im Bereich von 0,4 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup>  
aufweist und zusätzlich TiO<sub>2</sub> enthält und die Dichte der gesamten Folie im Bereich  
von 0,45 bis 0,95 g/cm<sup>3</sup> liegt.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Propylen-  
30 Ethylen-Copolymere 1,5 bis 2,3 Gew.-% Ethylen enthält und einen Schmelzpunkt im  
Bereich von 150 bis 155 °C und eine Schmelzenthalpie von 90 bis 100 J/g hat.

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht zusätzlich Propylenhomopolymer, Propylencopolymer und/oder Propylenterpolymer enthält, wobei diese Polymeren von dem ersten
- 5 Propylencopolymeren verschieden sind und der Propylengehalt dieser Polymeren mindesten 80Gew.-% beträgt, und der Anteil in der Deckschicht maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% beträgt.
5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 10 Dicke der ersten Deckschicht 0,5 bis 3 µm beträgt.
6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der ersten Deckschicht mittels Corona, Plasma, oder Flamme vorbehandelt ist.
- 15 7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht aus Propylenhomopolymer aufgebaut ist 5 bis 30 Gew.-% vakuoleninitierende Füllstoffe enthält.
- 20 8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Zwischenschicht aus mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 90 Gew.-% Propylenhomopolymer aufgebaut ist und zusätzlich 1 bis 15 Gew.-% TiO<sub>2</sub> enthält.
9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf der
- 25 gegenüberliegenden Seite der Basisschicht eine zweite Deckschicht aufgebracht und die Folie vierschichtig ist.
10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 30 zweite Deckschicht mindestens 80 bis <100 Gew.-% einer Polymer-Mischung enthält, wobei die Mischung aus Propylenpolymeren mit mindestens 80 Gew.-% Propyleneinheiten und eines Polyethylen besteht und wobei die Mischung 10 bis 50

Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, des Polyethylens enthält.

11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und/oder die zweite Deckschicht ein Antiblockmittel enthält.

5

12. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Basisschicht der zweiten Deckschicht eine zweite Zwischenschicht angebracht ist und die Folie fünfschichtig ist.

10

13. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Zwischenschicht 5 bis 20 Gew.-% vakuoleninitierende Teilchen enthält.

14. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht zusätzlich Antistatikum und Gleitmittel enthält.

15

15. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und/oder die zweite Zwischenschicht Antistatikum und/oder Gleitmittel enthält.

20

16. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und/oder die zweite Deckschicht zusätzlich Antiblockmittel und/oder Gleitmittel und/oder Antistatikum enthält.

17. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Deckschicht mit einer nicht vollflächigen Bedruckung versehen wird.

25

18. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 17 für die In-Mould Etikettierung beim Spritzgießen von Behältern aus thermoplastischem Kunststoff, vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen, dadurch gekennzeichnet, daß die der ersten Deckschicht gegenüberliegende Seite der Folie beim Etikettieren dem Behältnis zugewandt ist und die erste Deckschicht die Außenseite des Etiketts bildet.

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08049

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 B32B27/32 B29C49/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 361 280 A (HOECHST AG) 4 April 1990 (1990-04-04) page 3, lines 37-47; claims 1,2,11; example 1 page 4, lines 16-22	1-18
Y	WO 02/45956 A (HOLZER SUSANNE ; LAUER ALBERT (DE); TRESPAPHAN GMBH (DE); WIENERS GERH) 13 June 2002 (2002-06-13) page 20, lines 23-25; claims 1,12,13,19 page 23, lines 13-18 page 18, lines 1-12	1-18
A	US 5 096 770 A (BOTHE LOTHAR) 17 March 1992 (1992-03-17) the whole document	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 2003

Date of mailing of the international search report

19/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seiberlich, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08049

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0361280	A	04-04-1990	DE 3832880 A1	29-03-1990
			CA 1315185 C	30-03-1993
			EP 0361280 A2	04-04-1990
			IL 91752 A	15-07-1992
			MX 174473 B	18-05-1994
			US 4997700 A	05-03-1991
WO 0245956	A	13-06-2002	DE 10128711 A1	19-12-2002
			AU 3575502 A	18-06-2002
			CA 2436695 A1	13-06-2002
			WO 0245956 A1	13-06-2002
			EP 1351823 A1	15-10-2003
US 5096770	A	17-03-1992	DE 3933695 A1	11-04-1991
			ZA 9008035 A	31-07-1991

# INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08049

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B32B27/32 B29C49/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 361 280 A (HOECHST AG) 4. April 1990 (1990-04-04) Seite 3, Zeilen 37-47; Ansprüche 1,2,11; Beispiel 1 Seite 4, Zeilen 16-22	1-18
Y	WO 02/45956 A (HOLZER SUSANNE ; LAUER ALBERT (DE); TRESPAPHAN GMBH (DE); WIENERS GERH) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Seite 20, Zeilen 23-25; Ansprüche 1,12,13,19 Seite 23, Zeilen 13-18 Seite 18, Zeilen 1-12	1-18
A	US 5 096 770 A (BOTHE LOTHAR) 17. März 1992 (1992-03-17) das ganze Dokument	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seiberlich, P

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08049

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0361280	A	04-04-1990	DE 3832880 A1	29-03-1990
			CA 1315185 C	30-03-1993
			EP 0361280 A2	04-04-1990
			IL 91752 A	15-07-1992
			MX 174473 B	18-05-1994
			US 4997700 A	05-03-1991
WO 0245956	A	13-06-2002	DE 10128711 A1	19-12-2002
			AU 3575502 A	18-06-2002
			CA 2436695 A1	13-06-2002
			WO 0245956 A1	13-06-2002
			EP 1351823 A1	15-10-2003
US 5096770	A	17-03-1992	DE 3933695 A1	11-04-1991
			ZA 9008035 A	31-07-1991